

(6)

Int. Cl.:

C 09 b, 29/00

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 22 a, 29/00

(10)

Offenlegungsschrift 2015 351

(11)

Aktenzeichen: P 20 15 351.9

(21)

Anmeldetag: 31. März 1970

(22)

Offenlegungstag: 15. Oktober 1970

(23)

Ausstellungsriorität: —

(31)

Unionspriorität

(32)

Datum: 1. April 1969

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(34)

Aktenzeichen: 812411

(54)

Bezeichnung: Wasserunlösliche Azoverbindungen zum Färben von Textilien auf Polyesterbasis in Rot- bis Türkisfarbtönen

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: Eastman Kodak Co., Rochester, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter: Wolff, Dr.-Ing. W.; Bartels, H.; Brandes, Dipl.-Chem. Dr. J.; Held, Dr.-Ing. M.; Patentanwälte, 7000 Stuttgart und 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Weaver, Max Allan; Straley, James Madison; Coates jun., Clarence Alvin; Kingsport, Tenn. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 2015 351

PATENTANWÄLTE
DR.-ING. WOLFF, H. BARTELS,
DR. BRANDES, DR.-ING. HELD

R/R.

12. März 1970

8 MÜNCHEN 22
THIERSCHSTRASSE 8
TELEFON: (0811) 29 32 97

2015351

Reg. Nr. 122 356

Eastman Kodak Company, 343 State Street, Rochester,
Staat New York, Vereinigte Staaten von Amerika

Wasserunlösliche Azoverbindungen zum Färben von Textilien
auf Polyesterbasis in Rot- bis Türkisfarbtönen

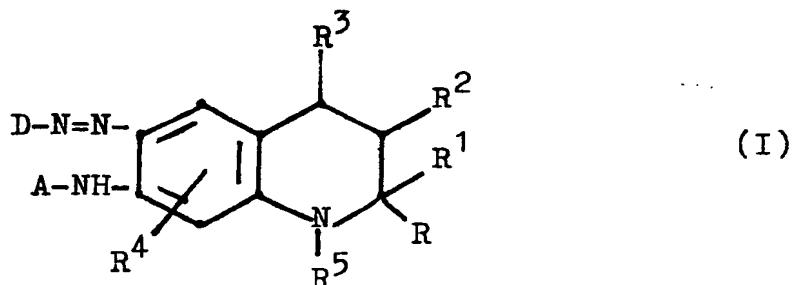
Zahlreiche, zum Färben von Textilien und Webwaren geeignete Azoverbindungen des verschiedensten Typs sind bereits bekannt. Mit Hilfe von derartigen Azoverbindungen können jedoch in der Regel nur aus Stoffen einer bestimmten Verbindungsklasse hergestellte Textilien in vorteilhafter Weise mit Farbtönen eines ganz bestimmten Typs angefärbt werden. So sind z.B. keine Azofarbstoffe bekannt, die in völlig zufriedenstellender Weise das Einfärben von Textilien auf Polyesterbasis ermöglichen.

Aufgabe der Erfindung ist es, eine neue Verbindungsklasse von wasserunlöslichen Azoverbindungen anzugeben, die Textilien und Webwaren auf Polyesterbasis in vorteilhafter Weise in Rot- bis Türkisfarbtönen einfärben, die zu derartigen Textilien eine ausgezeichnete Affinität besitzen und auf diesen in besonders vorteilhafter Weise aufziehen und die sich durch ausgezeichnete Farbglanz-, Anfärbarkeits- und Echtheitseigenschaften auszeichnen.

009842/1640

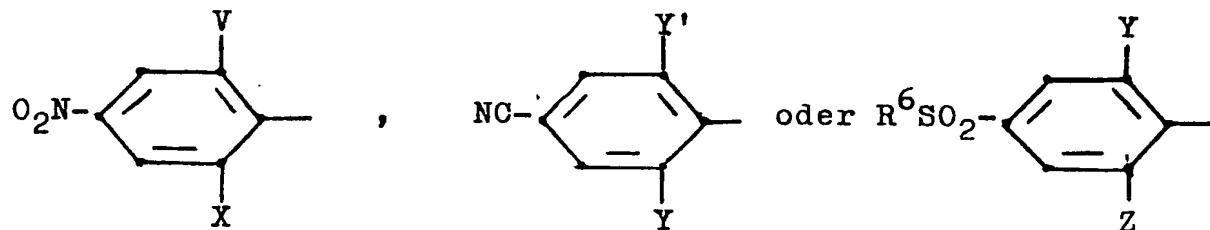
Der Erfindung liegt die überraschende Erkenntnis zugrunde, dass die angegebene Aufgabe in besonders vorteilhafter Weise mit Hilfe von Azoverbindungen mit Kupplungskomponenten auf der Basis von 1-Alkyl- oder 1-Cycloalkyl-7-acylamido-1,2,3,4-tetrahydrochinolinresten sowie Diazokomponenten auf der Basis von substituierten Phenylresten, die frei sind von Gruppen, die eine Wasserlöslichkeit bewirken, lösbar ist.

Gegenstand der Erfindung sind wasserlösliche Azoverbindungen der allgemeinen Formel I:



in der beuten:

D einen Phenylrest der Formeln



worin darstellen:

V ein Halogenatom, einen Cyano-, kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkylbenzoyl-, kurzkettigen

Alkoxybenzoyl-, Halogenbenzoyl-, kurzketigen Alkylsulfonyl- oder Trifluormethylrest,

X einen Nitro- oder Cyanorest,

Y und Y', die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Cyanreste,

Z ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen Cyano- oder kurzketigen Alkylsulfonylrest, sowie

R⁶ einen kurzketigen Alkylrest,

A einen Formyl-, kurzketigen Alkanoyl- oder kurzketigen, durch mindestens einen Halogen-, Aryl-, Cyano-, kurzketigen Alkoxy-, kurzketigen Alkylthio-, kurzketigen Alkylsulfonyl- oder Benzyloxyrest substituierten Alkanoylrest, ferner einen Aroyl-, Cyclohexylcarbonyl-, kurzketigen Alkoxycarbonyl- oder kurzketigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkoxycarbonylrest, ferner einen Aryloxycarbonyl-, Cyclohexoxycarbonyl-, kurzketigen Alkylsulfonyl- oder kurzketigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkylsulfonylrest, sowie ferner einen Cyclohexylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Carbamoyl-, kurzketigen Alkylcarbamoyl-, Arylcarbamoyl-, Sulfamoyl-, kurzketigen Alkylsulfamoyl- oder Arylsulfamoylrest, wobei es sich bei den Arylresten um Phenyl- oder durch mindestens einen kurzketigen Alkyl- oder kurzketigen Alkoxyrest oder ein Halogenatom substituierte Phenylreste handelt,

R, R¹ und R³, die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, Wasserstoffatome oder kurzketige Alkylreste,

R² ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkoxy- oder kurzkettigen Alkanoyloxyrest,

R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyrest, sowie

R⁵ einen von Hydroxy- und Vinylsulfonylgruppen freien Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, kurzkettigen Alkylcyclohexyl- oder Cyclopentylrest.

Gegenstand der Erfindung ist ferner ein Verfahren zur Herstellung derartiger Azoverbindungen sowie die Verwendung derselben.

In der angegebenen allgemeinen Formel werden mit "kurzkettig" Reste bezeichnet, die 1 bis etwa 4 Kohlenstoffatome aufweisen.

Stehen in den mit D bezeichneten Phenylresten der angegebenen allgemeinen Formeln die Reste V, Y, Y' und Z für Halogenatome, so können diese z.B. Chlor- oder Bromatome sein. Typische geeignete, durch V symbolisierte Alkanoyl-, Aroyl- und Alkylsulfonylreste, sowie typische geeignete, durch die Reste Z und R⁶SO₂ symbolisierte Alkylsulfonylreste werden im Zusammenhang mit der unten angegebenen Definition für den Rest A beschrieben. Typische geeignete, durch den Rest R⁶ symbolisierte Alkylreste werden im Zusammenhang mit der unten angegebenen Definition für den Rest R⁵ beschrieben.

Typische geeignete, durch A symbolisierte Acylreste sind z.B. Formyl-, kurzkettige Alkanoyl-, Aroyl-, Cyclohexylcarbonyl-, kurzkettige Alkoxycarbonyl-, Aryloxycarbonyl-, kurzkettige Alkylsulfonyl-, Cyclohexylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Carbamoyl-, kurzkettige Alkylcarbamoyl-, Arylcarbamoyl-, Sulfamoyl-, kurzkettige Alkylsulfamoyl- und Furoylreste. Handelt es sich

bei dem durch A symbolisierten Acylrest um einen Alkanoylrest, so kann dieser substituiert sein, z.B. durch Halogenatome oder Aryl-, Cyano-, kurzkettige Alkoxy-, Benzyloxy-, kurzkettige Alkylthio-, oder kurzkettige Alkylsulfonylreste. Handelt es sich bei dem durch A symbolisierten Acylrest um einen Alkylsulfonylrest, so kann dieser ebenfalls substituiert sein, z.B. durch Cyano- oder Hydroxyreste oder durch Halogenatome. Handelt es sich bei dem durch A symbolisierten Acylrest um einen Alkoxycarbonylrest, so kann dieser ebenfalls substituiert sein, z.B. durch Hydroxy-, Alkoxy- oder Cyanoreste.

Typische geeignete, durch A symbolisierte Alkanoyl-, Alkoxy-carbonyl- und Alkylsulfonylreste sind z.B. Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Cyanoacetyl-, Chloracetyl-, Trifluoracetyl-, Phenylacetyl-, Methoxyacetyl-, Methylthioacetyl-, Methylsulfonylacetyl-, Methoxycarbonyl-, Propoxycarbonyl-, Butoxycarbonyl-, Methylsulfonyl-, Äthylsulfonyl-, Propylsulfonyl-, Butylsulfonyl-, 2-Cyanoäthylsulfonyl-, 2-Hydroxyäthylsulfonyl- und 2-Chloroäthylsulfonylreste.

Bei den Arylresten, die in Form von Arylalkanoyl-, Aroyl-, Aryloxycarbonyl-, Arylsulfonyl- und Arylcaramoylresten vorliegen können, handelt es sich vorzugsweise um monocyclische oder carbocyclische Arylreste, z.B. um unsubstituierte Phenylreste oder um Phenylreste, die substituiert sind, z.B. mit kurzkettigen Alkyl-, kurzkettigen Alkoxyresten, Halogenatomen und dergleichen, ^{z.B.} wie ~~ferner~~ um Tollyl-, Anisyl-, p-Bromo-phenyl- oder o,p-Dichlorophenylreste.

Typische geeignete, durch A symbolisierte Alkylcarbamoyl- und Alkylsulfamoylreste sind z.B. Dimethylcarbamoyl-, Äthylcarbamoyl-, Propylcarbamoyl-, Butylcarbamoyl- und Dimethylsulfamoylreste.

- 6 -

Stehen in der angegebenen allgemeinen Formel R, R¹, R³ und R⁴ für Alkylreste, so können diese z.B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, oder Butylreste sein.

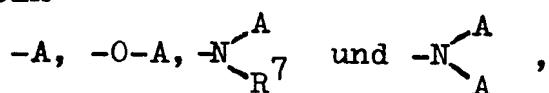
Stehen in der angegebenen allgemeinen Formel R² und R⁴ für Alkoxyreste, so können diese z.B. Methoxy-, Äthoxy-, Propoxy- oder Butoxyreste sein.

Steht in der angegebenen allgemeinen Formel R² für einen Alkanoyloxyrest, so kann dieser z.B. ein Acetoxy-, Propionoxy-, Butyroxy- oder Isobutyroxyrest sein.

Vorzugsweise steht R für einen Methylrest oder, falls R¹ und R³ Wasserstoffatome bedeuten, für einen kurzkettigen Alkylrest, und die Reste R, R¹ und R³ bedeuten in besonders vorteilhafter Weise Wasserstoffatome, wenn R² einen kurzkettigen Alkoxy- oder kurzkettigen Alkanoyloxyrest darstellt.

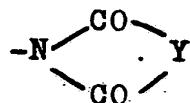
Steht in der angegebenen allgemeinen Formel R⁵ für einen Alkylrest, so kann dieser ein gerad- oder verzweigtkettiger, substituierter oder unsubstituierter Alkylrest mit bis zu etwa 10 Kohlenstoffatomen sein. Handelt es sich dabei um einen unsubstituierten Alkylrest, so weist dieser vorzugsweise 1 bis etwa 6 Kohlenstoffatome auf, handelt es sich dabei um einen substituierten Alkylrest, so weist dieser vorzugsweise 3 bis etwa 8 Kohlenstoffatome auf. Typische geeignete, durch R⁵ symbolisierte Alkylreste sind z.B. Methyl-, Äthyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, Amyl- und Hexylreste.

Steht R⁵ für einen substituierten Alkylrest, so kann dieser mit 1, 2 oder mehr Substituenten des verschiedensten Typs substituiert sein. Typische geeignete Substituenten sind z.B. Reste der Formeln

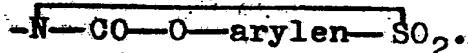


worin A die angegebene Bedeutung hat und R⁷ z.B. ein Wasser-

stoffatom, einen kurzkettigen Alkyl-, kurzkettigen Cyanoalkyl-, kurzkettigen Hydroxyalkyl-, kurzkettigen Alkoxyalkyl-, kurzkettigen Alkanoyloxyalkyl-, Cyclohexyl-, kurzkettigen Alkylcyclohexyl-, Benzyl-, 2-Phenyläthyl-, Phenyl- oder Alkylphenylrest bedeutet. Weitere geeignete Substituenten sind z.B. die Dicarboximido-, Pyrrolidinono-, Piperidino- und Phthalimidinoreste des in den USA-Patentschriften 3 148 178 sowie 3 342 799 beschriebenen Typs, ferner die substituierten Dicarboximidoreste des in der USA-Patentschrift 3 386 987 beschriebenen Typs sowie die Reste der Formel



des in der USA-Patentschrift 3 349 076 beschriebenen Typs. Weitere geeignete Substituenten sind z.B. Halogenatome, ferner Cyano-, kurzkettige Alkoxy-, kurzkettige Cyanoalkoxy-, kurzkettige Alkylthio-, kurzkettige Cyanoalkylthio-, Arylthio-, Cyclohexylthio-, Halogen-, Aryloxy-, Thiocyanato-, Sulfamoyl- und kurzkettige Alkylsulfamoylreste sowie Reste der Formel



Bei den angegebenen Aryl- und Arylenkomponenten, die in den angegebenen Substituenten vorliegen können, handelt es sich z.B. um unsubstituierte Phenylreste oder um Phenylreste, die substituiert sind, z.B. mit kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyresten oder Halogenatomen.

Der Rest R⁵ kann ferner substituiert sein mit Azolthioresten, z.B. mit 2-Benzothiazolylthio-, 1,2,4-Triazol-3-ylthio- und 2-Benzothiazolylthioresten. Ferner kann der durch R⁵ symbolisierte Alkylrest durch einen unsubstituierten oder substituierten Phenylrest substituiert sein. Typische geeignete sub-

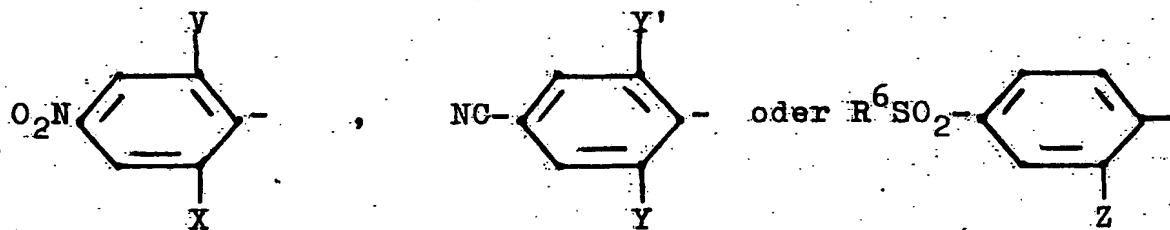
studierte Phenylreste sind z.B. kurzkettige Alkylphenyl-, kurzkettige Alkoxyphenyl-, Halogenphenyl- und kurzkettige Alkoxy-carbonylphenylreste. Typische durch R⁵ symbolisierte Phenyl-alkylreste sind z.B. Benzyl-, 2-Phenyläethyl-, 2-p-Äthylphenyl-äethyl-, p-Methoxycarbonylbenzyl-, m-Chlorobenzyl- und 2-p-Methoxyphenyläethylreste.

Steht in der angegebenen allgemeinen Formel R⁵ für einen Cyclo-alkylrest, so kann dieser z.B. in besonders vorteilhafter Weise ein Cyclopentyl-, oder Cyclohexylrest oder ein durch einen kurzkettigen Alkylrest substituiertes Derivat derselben sein.

Typische geeignete, durch R⁵ symbolisierte substituierte Alkyl-, Cyclohexyl- und Aralkylreste sind z.B. 3-Acetoxyäethyl-, 2,3-Dipropionoxypropyl-, 2-Phenylcarbamoyloxyäethyl-, 2-Äthoxy-carbonyloxyäethyl-, 4-Toluoyloxy-, Acetyl-, 2-Methylsulfonyl-äethyl-, 3-(2-Cyanoäthylsulfonyl)propyl-, 3-Methylsulfonyl-amidopropyl-, 3-N-Acetyl methylsulfonamidopropyl-, 3-N-Phenyl-methylsulfonamidopropyl-, 2-N-(2-Cyanoäethyl)-p-tolylsulfon-amidoäethyl-, 3-Succinimidopropyl-, 2-Glutarimidoäethyl-, 2-Pthalimidoäethyl-, 4-(2-Pioeridono)butyl-, 2-Cyanoäethyl-, 2-Methoxyäethyl-, 3-Sulfamoyl-propyl-, 2-(1H-1,2,4-Triazol-3-ylthio)äethyl-, 3-(4-Acetoxysuccinimido)propyl-, 3-Tolylthio-propyl-, 2-Phenoxyäethyl-, 2-Dimethylsulfamoyläethyl-, Cyclohexyl-, 4-Äthylcyclohexyl-, 2-Acetoxy-3-chloropropyl-, 3,3,5-Trimethylcyclohexyl-, Benzyl-, 2-Phenyläethyl-, p-Methyl-benzyl-, m-Methoxycarbonylbenzyl-, 3-Cyclohexoxypropyl-, 3-(2-Cyanoäthoxy)propyl-, 3-Isobutyramidopropyl- und 3-N-Benzyl-äthylsulfonamidopropylreste.

Als besonders vorteilhaft haben sich Azoverbindungen der angegebenen allgemeinen Formel erwiesen, in der bedeuten:

D einen substituierten Phenylrest der Formeln

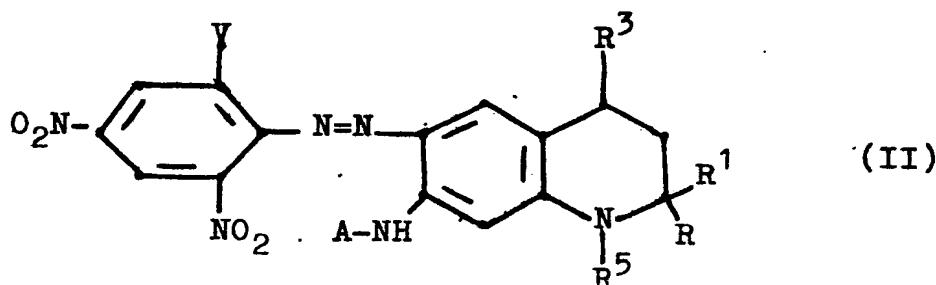


worin darstellen:

- V ein Chlor- oder Bromatom oder einen Cyano- oder Benzoylrest;
- X einen Nitro- oder Cyanorest;
- Y und Y' Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatome oder Cyanorest;
- Z ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder einen kurzkettigen Alkylsulfonylrest sowie
- R^6 einen kurzkettigen Alkylrest;
- A einen kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyl- kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen Alkylcarbamoylrest;
- R einen Methylrest oder, falls R^1 und R^3 Wasserstoffatome bedeuten, einen kurzkettigen Alkylrest;
- R^1 und R^3 Wasserstoffatome oder Methylreste,
- R^2 und R^4 Wasserstoffatome sowie
- R^5 einen kurzkettigen Alkyl-, Benzyl-, 2-Phenyläthyl-, Cyclohexyl- oder einen substituierten Alkylrest der Formel $-\text{R}^8-\text{R}^9$, worin R^8 einen Äthylen- oder Propylenrest und R^9 einen kurzkettigen Alkanoyloxy-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoylamino-, Cyano-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl-,

kurzkettigen Alkoxycarbonyloxy-, Succinimido-, Glutarimido- oder Phthalimidorest bedeuten.

Als Azoverbindungen mit ungewöhnlich guter Anfärbarkeit, die damit angefärbten Textilien auf Polyesterbasis einen besonders guten Farbglanz sowie besonders gute Echtheitseigenschaften verleihen, haben sich Azoverbindungen der folgenden allgemeinen Formel II erwiesen:



in der bedeuten:

V ein Chlor- oder Bromatom oder einen Cyanorest,

A einen kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyl- oder kurzkettigen Alkylcarbamoylrest,

R einen Methylrest oder, falls R¹ und R³ Wasserstoffatome bedeuten, einen kurzkettigen Alkylrest,

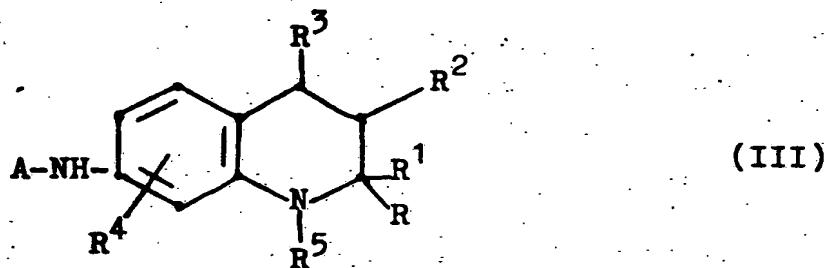
R¹ und R³ Wasserstoffatome oder Methylreste sowie

R⁵ einen kurzkettigen Alkyl-, Benzyl- oder einen substituierten Alkylrest der Formel -R⁸-R⁹, worin R⁸ einen Äthylen- oder Propylenrest und R⁹ einen kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoyloxy-, Cyano-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkanoylamino- oder kurzkettigen Alkylsulfonylrest darstellen.

Mit Hilfe der Azoverbindungen nach der Erfindung sind Textilien auf Polyesterbasis nach üblichen bekannten Verfahren einfärbbar. Die Azoverbindungen nach der Erfindung zeichnen, sich, wie bereits erwähnt, durch ausgezeichneten Farbglanz und sehr gute Anfärbarkeit sowie ausgezeichnete Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegenüber Sublimation aus, wenn sie nach den in "Technical Manual of the American Association of Textiles Chemists and Colorists" beschriebenen Verfahren getestet werden. So weisen z.B. die neuen Azoverbindungen nach der Erfindung in der Regel bessere Echtheitseigenschaften, z.B. Lichtechtheit, sowie einen höheren Farbglanz auf Polyesterfasern auf als die aus der USA-Patentschrift 2 249 774 bekannten Azoverbindungen.

Da die "wasserunlöslichen" Azoverbindungen nach der Erfindung keine Wasserlöslichkeit-vermittelnde Gruppen, z.B. Sulfo- und Sulfosalzgruppen, aufweisen, sind sie vergleichsweise, d.h. praktisch wasserunlöslich.

Zur Herstellung der Azoverbindungen nach der Erfindung wird zweckmäßig ein Amin der Formel D-NH₂, in der D die angegebene Bedeutung hat, diazotiert, worauf das diazotierte Amin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel III:



in der R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und A die angegebene Bedeutung haben, gekuppelt wird.

Die Verbindungen der angegebenen Formel III sind nach üblichen bekannten, unter Verwendung von bekannten Reaktionspartnern durchzuführenden Verfahren, herstellbar. So kann z.B.

1,2,3,4-Tetrahydrochinolin mit Hilfe von Salpetersäure in Gegenwart von Schwefelsäure nitriert werden, worauf die erhaltene 7-Nitroverbindungen zur entsprechenden 7-Aminoverbindung reduziert und anschliessend nach üblichen bekannten Verfahren acyliert werden kann. Das Ring-Stickstoffatom des verwendeten Tetrahydrochinolins kann vor oder nach der Nitrierung, Reduktion oder Acylierung unter Verwendung üblicher bekannter Alkylierungsmittel, z.B. Acrylonitril, Äthylbromid, Benzylchlorid, Isobutylbromid, Methylvinylsulfon, Methylacrylat, Triäthylphosphat, p-Methoxybenzylchlorid und dergl., alkyliert werden.

Die Alkylierung einer derartigen Tetrahydrochinolinverbindung kann ferner auch durch Umsetzung eines Tetrahydrochinolins mit einem Epoxyd erfolgen, worauf das erhaltene N-Hydroxyalkyl-tetrahydrochinolin mit anderen reaktionsfähigen Verbindungen, z.B. Halogenierungs- oder Acylierungsmitteln, weiter umgesetzt werden kann. Typische geeignete Epoxyde sind z.B. Äthylenoxyd, Epichlorhydrin, 1,2-Epoxy-3-methoxypropan, 1,2-Epoxy-3-phenoxypropan, Propylenoxyd und dergleichen.

Azoverbindungen nach der Erfindung, die in ortho-Stellung zur Azogruppe einen Cyanorest tragen, sind z.B. durch Umsetzung der entsprechenden o-Halogenverbindungen mit Kupfer(I)cyanid in Lösungsmitteln des verschiedensten Typs nach üblichen bekannten Methoden herstellbar.

Die Azoverbindungen nach der Erfindung sind auf Textilien aus linearen Polyestern nach üblichen bekannten Dispersionsfärbeverfahren unter Verwendung von Färbehilfsmitteln, z.B. oberflächenaktiven Mitteln, Dispersionsmitteln, Trägermitteln, Eindickmitteln und dergl., aufbringbar. Das Einfärben kann bei der Siedetemperatur der Färbelösung und Atmosphärendruck oder bei höheren Temperaturen und Drücken, die etwas über Atmosphä-

2015351

- 13 -

rendruck liegen, durchgeführt werden.

Ferner können die Azoverbindungen nach der Erfindung auf die Polyesterstoffe mit Hilfe des in der USA-Patentschrift 2 663 612 sowie in "American Dyestuff Reporter," Band 42, (1953), Seite 1, beschriebenen Hitzefixierungs-Färbeverfahrens aufgebracht werden. Dieses Hitzefixierungs-Färbeverfahren kann unter Verwendung der verschiedensten üblichen bekannten Dispergiermitteln, oberflächenaktiven Mitteln, Suspendiermittel, Eindickmittel und dergl. erfolgen. Zur Durchführung des angegebenen Färbeverfahrens kann die Verfahrensstufe der Hitzefixierung bei den verschiedensten Temperaturen und Reaktionszeiten erfolgen.

Mit Hilfe der Azoverbindungen nach der Erfindung sind Textilien aus Polyestern des verschiedensten Typs anfärbar. Typische geeignete Textilien aus linearen Polyestern sind z.B. solche unter den Handelsnamen "Kodel", "Dacron" und "Terylene" bekannten linearen aromatischen Polyestern. Zur Herstellung derartiger Textilien verwendbare lineare Polyester können z.B. aus Äthylenglykol und Dimethylterephthalat oder aus Cyclohexan-dimethanol und Dimethylterephthalat hergestellt werden. Typische geeignete, aus Cyclohexan-dimethanol und Dimethylterephthalat hergestellte Polyester werden z.B. ausführlich in der USA-Patentschrift 2 901 446 beschrieben. Typische geeignete Poly(Äthylenterephthalat)-polyesterfasern werden z.B. in der USA-Patentschrift 2 465 319 beschrieben. Weitere geeignete lineare Polyester werden z.B. in den USA-Patentschriften 2 945 010, 2 957 745 und 2 989 363 beschrieben.

Die angegebenen linearen aromatischen Polyester weisen einen Schmelzpunkt von mindestens 200°C auf. Die mit Hilfe der Azoverbindungen nach der Erfindung anfärbbaren Polyäthylen-terephthalatfasern werden zweckmäßig aus einer Schmelze eines Polymerisats mit einer logarithmischen Viskositätszahl (inherent viscosity) von mindestens 0,35, vorzugsweise von

009842 / 1640

etwa 0,6, hergestellt. Die in vorteilhafter Weise verwendbaren Poly(1,4-Cyclohexylen-dimethylenterephthalat)-polymerisate weisen ebenfalls eine logarithmische Viskositätszahl von mindestens 0,35 auf. Bei den angegebenen Werten für die logarithmische Viskositätszahl handelt es sich um Ergebnisse aus Bestimmungen, die bei 25°C unter Verwendung von 0,25 g Polymerisat pro 100 ml eines zu 60 % aus Phenol und zu 40 % aus Tetrachloräthan bestehenden Lösungsmittels durchgeführt wurden.

Die mit Hilfe der Azoverbindungen nach der Erfindung anfärbbaren, aus Polyester bestehenden Textilerzeugnisse, Garne, Fasern und Fäden können gegebenenfalls in geringen Konzentrationen übliche bekannte Zusätze enthalten, z.B. Aufhellmittel, Pigmente, Mattierungsmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren und dergleichen.

Die neuen Azoverbindungen nach der Erfindung haben sich, wie bereits erwähnt, in besonders vorteilhafter Weise zum Anfärben von Textilien auf Polyesterbasis als geeignet erwiesen. Ferner sind sie auch zum Anfärben anderer hydrophober Textilien, z.B. solcher aus Celluloseacetat- und Polyamidfasern, verwendbar.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern. Die in den Beispielen verwendeten Kupplerverbindungen der angegebenen allgemeinen Formel III sind nach einer der im folgenden mit A bis D bezeichneten Arbeitsweise herstellbar.

A) Es wurden 96,5 g 1-Äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin langsam bei etwa 5°C zu 500 ml konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Das erhaltene Gemisch wurde sodann mit einer Lösung aus 33 ml konzentrierter Salpetersäure und 33 ml konzentrierter Schwefelsäure bei 0 bis 5°C tropfenweise versetzt. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch weitere 0,5 Stunden lang gerührt, worauf es in ein Gemisch aus Eis und Wasser geschüttet wurde. Das erhaltene Gemisch wurde mit konzentriertem Ammoniumhydroxyd alkalisch ge-

macht, worauf das erhaltene Verfahrensprodukt in Hexan und Toluol aufgenommen und anschliessend mit Wasser gewaschen wurde. Aus der erhaltenen Lösung wurde sodann das Lösungsmittel abgedampft, wobei die gebildete 7-Nitroverbindung in Form einer halbfesten Masse zurückblieb.

105 g der erhaltenen Nitroverbindung wurden in 1250 ml sogenanntem 2B-Alkohol gelöst, worauf in Gegenwart von Raney-Nickel bei einer Temperatur von 75°C und einem Wasserstoffdruck von etwa 105 kg/cm² hydriert wurde. Aus dem Hydrierungsgemisch wurde sodann der Katalysator abfiltriert, worauf das erhaltene Filtrat eingedampft wurde. Es wurde 7-Amino-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin in Form eines schwarzen viskosen Öls erhalten.

21,8 g der erhaltenen 7-Aminoverbindung wurden in 30 ml Essigsäure gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 10 ml Essigsäure-anhydrid versetzt, worauf das erhaltene Reaktionsgemisch 1 Stunde lang stehengelassen und anschliessend in Wasser geschüttet wurde. Beim Stehen des erhaltenen Gemisches fiel das aus 7-Acetamido-1-äthyl-2,2,3-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin bestehende Verfahrensprodukt in Form eines Feststoffes aus. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und anschliessend aus einer Wasser-Methanolösung umkristallisiert. Das erhaltene Verfahrensprodukt wies einen Schmelzpunkt von F = 123 bis 127°C auf.

Analyse für C₁₆H₂₄N₂O:

berechnet: C 73,8; H 9,3; N 10,8 %

gefunden: C 73,5; H 9,0; N 10,8 %

B) Zur Herstellung von 7-Benzamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurde 7-Amino-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin unter Verwendung von Benzoylchlorid in Pyridin benzoiliert. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Verfahrensproduktes betrug F = 179 bis 182°C.

009842 / 1640

C) Zur Herstellung von 1-Äthyl-7-phenylcarbamoylamino-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin wurde 7-Amino-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin mit Phenylisocyanat in Benzol umgesetzt. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Verfahrensproduktes betrug F = 165 bis 175°C.

Analyse für C₂₁H₂₇N₃O:

berechnet: C 74,8; H 8,1; N 12,5 %
gefunden: C 75,2; H 8,1; N 12,6 %

D) Es wurde ein Gemisch aus 2,7 g 7-Nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin, 2,2 g Benzylchlorid und 25 ml N,N-Dimethylformamid unter Röhren 5 Stunden lang auf Temperaturen von 140 bis 145°C erhitzt. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde sodann in Wasser geschüttet und durch Zugabe von Ammoniumhydroxyd alkalisch gemacht. Das gebildete Verfahrensprodukt wurde in einem Gemisch aus Benzol und Hexan aufgenommen und anschliessend mit Wasser gewaschen. Aus der erhaltenen Lösung wurde sodann das Lösungsmittel abgedampft, wobei N-Benzyl-7-nitro-1,2,3,4-tetrahydrochinolin zurückblieb. Die erhaltene Nitroverbindung wurde sodann nach dem unter A) beschriebenen Verfahren in Gegenwart von Raney-Nickel als Katalysator zur entsprechenden Aminverbindung hydriert.

2,9 g des erhaltenen 7-Amino-N-benzyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolins wurden mit 2 ml Essigsäure sowie 2 ml Essigsäureanhydrid vermischt, worauf das erhaltene Gemisch 0,5 Stunden lang auf einem Dampfbad erhitzt wurde. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches verfestigte sich das gebildete 7-Acetamido-1-benzyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin. Der gebildete Feststoff wurde abfiltriert und anschliessend aus Methanol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des erhaltenen Verfahrensproduktes betrug F = 145 bis 147°C.

Zur Herstellung weiterer Kupplerverbindungen der angegebenen allgemeinen Formel III wurden statt der zur Durchführung der unter A) bis D) beschriebenen Verfahren verwendeten Acylierungs- und Alkylierungsmittel solche anderen Typs verwendet. Als typische geeignete Acylierungsmittel erwiesen sich z.B. Methansulfonylchlorid, p-Toluolsulfonylchlorid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, Isobuttersäureanhydrid, Chloroacetylchlorid, Methoxyacetylchlorid, Phenoxyacetylchlorid, Cyclohexancarbonylchlorid, Methylthioacetylchlorid, Methylsulfonylacetylchlorid, p-Methoxybenzoylchlorid, Äthylisocyanat, n-Butylisocyanat, Chlороäthylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Äthylchloroformiat, Methylchloroformiat, n-Butylchloroformiat und Cyclohexylchloroformiat.

Beispiel 1:

2,08 g 2-Cyano-4,6-dinitroanilin wurden bei 15°C in 35 ml 70%iger Schwefelsäure aufgeschlämmt. Das erhaltene Gemisch wurde auf -2°C abgekühlt, worauf es mit einer Lösung aus 0,72 g Natriumnitrit in 5 ml konzentrierter Schwefelsäure unter Einhaltung einer Temperatur von -2 bis 0°C versetzt wurde. Das erhaltene Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden lang bei 0°C gehürt, worauf es zu einer Lösung aus 2,60 g 7-Acetamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure bei einer Temperatur von unter 10°C zugegeben wurde. Die Kupplungsreaktion wurde 1 Stunde lang durchgeführt, worauf der gebildete Farbstoff ausgefällt wurde, indem das Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet wurde. Das gebildete Verfahrensprodukt wurde abfiltriert, worauf es mit Wasser gewaschen und anschliessend an der Luft getrocknet wurde.

Das Verfahrensprodukt 6-(2-Cyano-4,6-dinitrophenylazo)-7-acetamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in einem glänzenden grünlich-blauen Farnton an und zeichnete sich durch eine ausgezeichnete Lichtechnheit sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Sublimation aus.

Beispiel 2

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass anstelle des in Beispiel 1 beschriebenen Kupplers 3,22 g 7-Benzamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin verwendet wurden. Das erhaltene Verfahrensprodukt 6-(2-Cyano-4,6-dinitrophenylazo)-7-benzamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in einem glänzenden blauen Farbton an.

Beispiel 3

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 2,08 g 2-Cyano-4,6-dinitroanilin diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit 2,80 g 7-Acetamido-1-benzyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin gekuppelt. Das erhaltene Verfahrensprodukt 6-(2-Cyano-4,6-dinitrophenylazo)-7-acetamido-1-benzyl-2-methyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in glänzenden blauen Farbtönen an.

Beispiel 4

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurden 2,08 g 2-Cyano-4,6-dinitroanilin diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit 3,57 g 7-Acetamido-1-(2-succinimidoäthyl)-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin gekuppelt. Das erhaltene Verfahrensprodukt 6-(2-Cyano-4,6-dinitrophenylazo)-7-acetamido-1-(2-succinimidoäthyl)-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in einem glänzenden blauen Farbton an und zeichnete sich durch aussergewöhnlich hohe Sublimationsechtheit aus.

Beispiel 5

Es wurden 5 ml konzentrierte Schwefelsäure portionsweise mit 0,72 g trockenem Natriumnitrit versetzt. Die erhaltene Lösung wurde abgekühlt und anschliessend mit 10 ml eines aus 1 Teil Propionsäure und 5 Teilen Essigsäure bestehenden Säuregemisches bei einer Temperatur von unter 15°C versetzt. Das erhaltene

Gemisch wurde erneut gekühlt, worauf es mit 2,62 g 2-Bromo-4,6-dinitroanilin und anschliessend erneut mit 10 ml des angegebenen 1:5-Säuregemisches bei Temperaturen von 0 bis 5°C versetzt wurde. Das erhaltene Gemisch wurde 1 Stunde lang bei Temperaturen von 0 bis 5°C gerührt, worauf die erhaltene Diazoniumlösung bei Temperaturen von unter 10°C zu einer Lösung aus 2,60 g 7-Acetamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin in 100 ml konzentrierter Schwefelsäure zugegeben wurde. Das erhaltene Kupplungsgemisch wurde 1 Stunde lang bei Temperaturen von unter 10°C stehengelassen, worauf es in Wasser geschüttet wurde. Es bildete sich ein blaues Verfahrensprodukt, das abfiltriert, anschliessend mit Wasser gewaschen und schliesslich an der Luft getrocknet wurde. Das erhaltene Verfahrensprodukt 4-(2-Bromo-4,6-dinitrophenylazo)-7-acetamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in glänzenden blauen Farbtönen an.

In einem weiteren Versuch wurde nach dem angegebenen Verfahren unter Verwendung von 2-Chloro-4,6-dinitroanilin die entsprechende 2-Chloro-Verbindung hergestellt, die Polyesterfasern ebenfalls in licht- und sublimationsechten blauen Farbtönen anfärbte.

Beispiel 6

Nach dem in Beispiel 5 beschriebenen Verfahren wurden 2,17 g 2-Chloro-4,6-dinitroanilin diazotiert und die erhaltene Diazoniumverbindung mit 3,22 g 7-Benzamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin gekuppelt. Das erhaltene Verfahrensprodukt 6-(2-Chloro-4,6-dinitrophenylazo)-7-benzamido-1-äthyl-2,2,4-trimethyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbte Polyesterfasern in blauen Farbtönen, die sich durch ausgezeichnete Licht- und Sublimationsechtheit auszeichneten, an.

Beispiel 7

Es wurden 0,72 g Natriumnitrit portionsweise zu 5 ml konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Die erhaltene Lösung wurde abgekühlt und anschliessend bei Temperaturen von unter 15°C mit 10 ml des in Beispiel 5 beschriebenen 1:5-Säuregemisches versetzt. Das erhaltene Gemisch wurde weiter gekühlt und bei einer Temperatur von unter 5°C mit 2,5 g 2,4-Bis(methylsulfonyl)anilin sowie anschliessend mit 10 ml des angegebenen 1:5-Säuregemisches versetzt. Die erhaltene Diazoniumlösung wurde 2 Stunden lang bei Temperaturen von 0 bis 5°C gerührt, worauf sie bei Temperaturen von unter 5°C zu einer auf eine Temperatur von unter 5°C gekühlten Lösung aus 3,26 g 1-(2-Acetoxyäthyl)-2-methyl-7-methylsulfonamido-1,2,3,4-tetrahydrochinolin in 100 ml 15%iger Schwefelsäure zugesetzt wurde. Das erhaltene Kupplungsgemisch wurde unter Kühlung mit soviel Ammoniumacetat versetzt, bis es gegen Kongorotpapier neutral reagierte. Die Kupplungsreaktion wurde 1 Stunde lang bei etwa 5°C durchgeführt, worauf das erhaltene Reaktionsgemisch in Wasser geschüttet wurde. Das ausgefallene Verfahrensprodukt wurde abfiltriert, danach mit Wasser gewaschen und anschliessend an der Luft getrocknet. Das erhaltene Verfahrensprodukt 6-[2,4-Bis(methylsulfonyl)phenylazo]-1-(acetoxyäthyl)-2-methyl-7-methylsulfonamido-1,2,3,4-tetrahydrochinolin färbe Polyesterfasern in roten, licht- und sublimationsechten Farbtönen, an.

Beispiele 8 bis 190

Die Herstellung der in diesen Beispielen beschriebenen Azoverbindungen erfolgte nach den in den Beispielen 1 bis 7 beschriebenen Verfahren. Die der angegebenen allgemeinen Formel I entsprechenden Azoverbindungen sind unter Bezugnahme auf die in Formel I verwendeten Symbole in der folgenden Tabelle aufgeführt. In Spalte (6) dieser Tabelle ist der Farbton angegeben, der bei der Anfärbung von Polyesterfasern mit Hilfe der jeweiligen Azoverbindung erhalten wird.

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
Bsp.	Substituenten am Phenylrest.D	A	R, R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴	R ⁵	Farbton
8	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₃	grünlich-blau
9	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ OO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	grünlich-blau
10	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ NHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	grünlich-blau
11	2-CN-4,6-di-NO ₂	ClCH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	grünlich-blau
12	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ OCH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	grünlich-blau
13	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ CH ₂ OCH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	grünlich-blau
14	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
15	2-CN-4,6-di-NO ₂	(CH ₃) ₂ CHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-(CH ₂) ₃ CH ₃	grünlich-blau
16	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	grünlich-blau
17	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₆ H ₁₁	grünlich-blau
18	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₆ H ₁₀ -p-CH ₃	grünlich-blau
19	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₁₁	grünlich-blau
20	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	keine	-CH ₂ C ₆ H ₁₀ -p-CH ₃	grünlich-blau
21	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	keine	3,3,5-tri-CH ₃ -cyclohexyl	grünlich-blau
22	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	keine	-C ₅ H ₉	grünlich-blau

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
23	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2,5-di-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
24	2-CN-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	2,4,8-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
25	2-CN-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
26	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	grünlich-blau
27	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	4-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
28	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ -	2,4-di-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
29	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃ -4-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
30	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₂ CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
31	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ NHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
32	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
33	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ NHC0-	CH ₃ -5-OCH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
34	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ OOC-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
35	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	3-0OCCH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau
36	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	3-OCH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau

09842 / 1640

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
37 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	3,8-di-OCH ₃	-CH ₂ CH ₃	grünlich-blau	
38 2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₃	blau	
39 2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	blau	
40 2-Cl-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₃	blau	
41 2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-C ₆ H ₁₁	blau	
42 2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau	
43 2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅	blau	
44 2-Br-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ NHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅	blau	
45 2-Br-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ NHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅	blau	
46 2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₄ -p-COOCH ₃	blau	
47 2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅ -p-OCH ₃	blau	
48 2-Cl-6-CN-4-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau	
49 2,6-di-CN-4-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-OH ₂ CH ₃	blau	
50 2,6-di-CN-4-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau	
51 2-SO ₂ CH ₃ -4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau	

009842 / 1640

- 23 -

2015351

- 24 -

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
52	2-C ₆ H ₅ CO-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
53	2-CH ₃ CO-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
54	2-CF ₃ -4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
55	2-SO ₂ CH ₃ -6-CN-4-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
56	2-SO ₂ CH ₃ -6-CN-4-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
57	2-SO ₂ CH ₃ -6-CN-4-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	keine	-CH ₂ CH ₃	blau
58	2-SO ₂ CH ₃ -6-CN-4-NO ₂	p-CH ₃ -C ₆ H ₄ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
59	2-SO ₂ CH ₃ -6-CN-4-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	blau
60	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	grünlich-blau
61	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₂ H ₅	grünlich-blau
62	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - NHCOOC ₂ H ₅	grünlich-blau
63	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - NHSO ₂ CH ₃	grünlich-blau
64	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ COO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₃	grünlich-blau

009842 / 1640

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
65 2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOOC ₆ H ₅	grünlich blau	grünlich blau
66 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	keine	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ C ₆ H ₅	grünlich blau	grünlich blau
67 2-CN-4,6-di-NO ₂	ClCH ₂ CO-	keine	-CH ₂ CH ₂ COOCCH ₃	grünlich blau	grünlich blau
68 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ OCH ₂ CO	keine	-CH ₂ CH ₂ CN	grünlich blau	grünlich blau
69 2-CN-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	keine	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ C ₂ H ₅	grünlich blau	grünlich blau
70 2-Br-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ OOC-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N-SO ₂ -O-C ₆ H ₄ -CO	blau	blau
71 2-Cl-4,6-di-NO ₂	C ₂ H ₅ OOC-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N-SO ₂ -O-C ₆ H ₄ -CO	blau	blau
72 2,6-di-CN-4-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N-SO ₂ -O-C ₆ H ₄ -CO	blau	blau
73 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - N-CH ₂ -O-C ₆ H ₄ -CO	grünlich blau	grünlich blau
74 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ - N-CO-CH ₂ OCH ₂ -CO	grünlich blau	grünlich blau
75 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	grünlich blau	grünlich blau

009842 / 164

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
76	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	grünl.-blau
77	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ 00CC ₂ H ₅	grünl.-blau
78	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ 00COC ₂ H ₅	grünl.-blau
79	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N-CO-CH ₂ CH ₂ -CO	grünl.-blau
80	2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOC ₂ H ₅	grünl.-blau
81	2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOC ₂ H ₅	grünl.-blau
82	2,6-di-CN-4-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ S-	grünl.-blau
				C=N-N(C ₂ H ₅)-CH=N	
83	2-Cl-6-CN-4-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	grünl.-blau
84	2-CN-6-SO ₂ CH ₃ -4-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Cl	grünl.-blau
85	2-SO ₂ CH ₃ -4-tri-6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ Br	grünl.-blau

009842 / 1640

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
86	2-CF ₃ -4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	$\overbrace{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}}$	blau
87	2-C ₆ H ₅ -CO-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}$	blau
88	2-CN-6-SO ₂ CH ₃ -4-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})\text{SO}_2\text{CH}_3$	blau
89	2-CN-6-SO ₂ CH ₃ -4-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	$-(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_3$	blau
90	2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	$\overbrace{-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCOCH}_2\text{CH}_2\text{CO}}$	blau
91	2,4,6-tri-CN	CH ₃ CO-	2-CH ₃	$-\text{C}_2\text{H}_5$	violett
92	2,4,6-tri-CN	CH ₃ SO ₂	2-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	violett
93	2,4,6-tri-CN	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	violett
94	2,4,6-tri-CN	C ₂ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	$-\text{C}_6\text{H}_{11}$	violett
95	2,4,6-tri-CN	C ₂ H ₅ NHCO-	2-CH(CH ₃) ₂	$-\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	violett
96	2,4,6-tri-CN	CH ₃ CO	2,2,4-tri-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOC}_6\text{H}_5$	violett
97	2,4,6-tri-CN	C ₂ H ₅ NHCO-	2,2,4,5-tetra-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCOCH}_3$	violett
98	2,4,6-tri-CN	C ₂ H ₅ NHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHSO}_2\text{C}_6\text{H}_5$	violett

009842 / 1640

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
99	2,4,6-tri-CN	C ₆ H ₅ NHO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ Cl	violett
100	2,4,6-tri-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOCH ₂ OCH ₃	violett
101	2,4,6-tri-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	violett
102	2,4-di-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	rot
103	2,4-di-CN	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ OOC ₆ H ₅	rot
104	2,4-di-CN	CH ₃ SO ₂ -	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ OCC ₆ H ₁₁	rot
105	2,4-di-CN	C ₆ H ₅ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ OCC ₆ H ₁₁	rot
106	4-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	rot
107	4-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOC ₆ H ₅	rot
108	4-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OSO ₂ C ₆ H ₅	rot
109	2-Cl-4-CN	C ₆ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅	rot
110	2-Br-4-CN	CH ₃ CO-	keine	-CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃) ₂	rot
111	2-Br-4,6-CN	CH ₃ CO-	keine	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)SO ₂ CH ₃	violett
112	2-Br-4,6-CN	C ₂ H ₅ OO-	keine	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ N(COCH ₃)COOC ₂ H ₅	violett

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
113	2-CN-4,6-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CO	violett
114	2,6-di-Cl-4-CN	C ₂ H ₅ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ CH ₂ CO	rot
115	2,6-di-Cl-4-CN	(CH ₃) ₂ CHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ (OH)CH ₂ CO	rot
116	2,6-di-Br-4-CN	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ SCO	rot
117	4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₃	rot
118	4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CH ₂ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	rot
119	4-SO ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ CO	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₄ -p-OOOCH ₃	rot
120	4-SO ₂ CH ₂ CH ₃	(CH ₃) ₂ CHCO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ OCO	rot
121	4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ -p-C ₆ H ₄ CO-	2-CH(CH ₃)	-CH ₂ CH ₂ NCOCH ₂ NHCO	rot
122	2-CN-4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ -p-C ₆ H ₄ SO ₂ -	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NCO-O-C ₆ H ₄ -CO	rot
123	2-CN-4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)SO ₂ CH ₃	rot
124	2-Cl-4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-C ₂ H ₅	rot
125	2-Cl-4-SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ CO-	2-CH ₃	-C ₂ H ₅	rot

009842 / 1640

29 -

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
126 2-Br-4-SO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(C ₆ H ₅)SO ₂ CH ₃	rot	
127 2-Br-4-SO ₂ CH ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)COCH ₃	rot	
128 2,4-di-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH(CH ₃) ₂	rot	
129 2,4-di-SO ₂ CH ₃	CH ₃ SO ₂ -	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)COCH ₃	rot	
130 2,4-di-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ NHCO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(C ₂ H ₅)CO ₂ CH ₃	rot	
131 2,4-di-SO ₂ CH ₃	C ₂ H ₅ COOC-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ CN)SO ₂ CH ₃	rot	
132 2,4-di-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(C ₆ H ₄ -p-CH ₃)SO ₂ CH ₃	rot	
133 2,6-di-CN-4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)SO ₂ C ₆ H ₅	violett	
134 2,4-di-SO ₂ CH ₃ -6-CN	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ OH)SO ₂ C ₂ H ₅	blau	
135 2,6-di-Cl-4-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(SO ₂ CH ₃) ₂	rot	
136 2,4-di-SO ₂ CH ₃ -6-Br	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₃)COC ₆ H ₅	violett	
137 2-CN-6-Cl-4-SO ₂ CH ₂ -	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH ₂ CN	violett	
	CH ₃				

- 30 -

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
138	2,4-di-SO ₂ CH ₃	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SCH ₃	rot	
139	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SC ₆ H ₅	grünl.-blau	
140	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SCH ₂ CH ₂ CN	grünl.-blau	
141	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SC=N-NH-CH=N	grünl.-blau	
142	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SC=N-O-C ₆ H ₄ -O	grünl.-blau	
143	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SC=N-O-C ₆ H ₄ -S	grünl.-blau	
144	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	grünl.-blau	
145	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-blau	
146	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-blau	
147	2-CN-4,6-di-NO ₂	(CH ₃) ₂ CHCO-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-blau	
148	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-blau	

009842 / 1640

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
149 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ -	2,2,4,8-tetra-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-	grünl.-
150 2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ SO ₂ -	2-OH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-	grünl.-
151 2-CN-4,6-di-NO ₂	p-Cl-C ₆ H ₄ SO ₂ -	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₃	grünl.-	grünl.-
152 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	grünl.-	grünl.-
153 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ -	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	grünl.-	grünl.-
154 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CONHC ₂ H ₅	grünl.-	grünl.-
155 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OOCNHC ₂ H ₅	grünl.-	grünl.-
156 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OOCNHC ₆ H ₅	grünl.-	grünl.-
157 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ S-	grünl.-	grünl.-
158 2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	$\boxed{C=N-(NHCOCH_3)-S}$ $\boxed{-CH_2CH_2SC=N-N=C(CH_3)-O}$	grünl.-	grünl.-

009842 / 1640

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
159	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SC=N-CHCH-S	grünl.- blau
160	2-Br-4;6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	blau
161	2-Br-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OOCCH ₃	blau
162	2-Br-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ -	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	blau
163	2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ -	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ CONH ₂	blau
164	2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ OOCCH ₃	blau
165	2-Cl-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2,2,4-tri-CH ₃	-CH ₂ C ₆ H ₅ COOC ₂ H ₅	blau
166	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(Cl)CH ₂ Cl	grünl.- blau
167	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ Cl	grünl.- blau
168	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ OCH ₃	grünl.- blau
169	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH(OOCCH ₃)CH ₂ OCH ₆ H ₅	grünl.- blau
170	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ CO	2-CH(CH ₃) ₂	-CH ₂ CH ₂ OCH ₆ H ₁₁	grünl.- blau
171	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₅ CO	2,4-di-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₃	grünl.- blau

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
172	2-CN-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ C ₆ H ₄ CO	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OC ₂ H ₅	grünl.-blau
173	2-CN-4,6-di-NO ₂	p-CH ₃ O-C ₆ H ₄ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ OCH ₂ CH(CH ₃) ₂	grünl.-blau
174	2-CN-4,6-di-NO ₂	p-Cl-C ₆ H ₄ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
175	2-CN-4,6-di-NO ₂	F ₃ CCO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
176	2-CN-4,6-di-NO ₂	NCCH ₂ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
177	2-CN-4,6-di-NO ₂	H ₂ NSO ₂ -	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
178	2-CN-4,6-di-NO ₂	(CH ₃) ₂ NSO ₂ -	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
179	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ S-CH ₂ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
180	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ SO ₂ CH ₂ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₂ OH(CH ₃) ₂	grünl.-blau
181	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ CH ₃	grünl.-blau
182	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CH ₂ NHCOC ₆ H ₁₁	grünl.-blau

009842 / 1640

2015351

2015351

(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
183	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ CN	grünl.-blau
184	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ COOCH ₃	grünl.-blau
185	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SCN	grünl.-blau
186	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHSO ₂ M(CH ₃) ₂	grünl.-blau
187	2-CN-4,6-di-NO ₂	CH ₃ CO-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ SO ₂ C ₆ H ₅	grünl.-blau
188	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ OC-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CH ₂ CN)SO ₂ CH ₃	grünl.-35 blau
189	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ OC-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ NHCOC ₃	grünl.-blau
190	2-CN-4,6-di-NO ₂	C ₆ H ₁₁ OC-	2-CH ₃	-CH ₂ CH ₂ F	grünl.-blau

009842 / 1640

Beispiel 191

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Azoverbindung nach der Erfindung zum Anfärben von Polyesterstoffen nach einem sogenannten Trägermittel-Färbeverfahren.

Es wurden 0,1 g der nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren hergestellten Azoverbindung in 10 ml 2-Methoxyäthanol gelöst. Die erhaltene Lösung wurde mit 3 bis 5 ml einer wässrigen 3%igen Natriumligninsulfonatlösung unter Rühren versetzt, worauf das Volumen des erhaltenen Gemisches durch Zugabe von Wasser auf 300 ml gebracht wurde. Das erhaltene Färbebad wurde mit 3 ml eines unter der Bezeichnung "Tanavol" bekannten anionischen Lösungsträgermittels versetzt, worauf in das erhaltene Färbebad 10 g eines aus Polyäthylenterephthalatfasern hergestellten Textilerzeugnisses eingebracht und 10 Minuten lang ohne Anwendung von Wärme behandelt wurde. Danach wurde das Textilerzeugnis 1 Stunde lang bei der Siedetemperatur des Bades eingefärbt. Das gefärbte Textilerzeugnis wurde dem Färbebad entnommen und anschliessend 20 Minuten lang bei 80°C in einer Lösung, die pro Liter 1 g neutrale Seife sowie 1 g Natriumcarbonat enthielt, abgebeizt. Das erhaltene Textilerzeugnis wurde sodann gespült, anschliessend in einem Ofen bei 121°C getrocknet und schliesslich zur Entfernung des restlichen Trägermittels 5 Minuten lang bei 350°C in der Hitze zugerichtet.

Beispiel 192

Dieses Beispiel zeigt die Verwendung einer Azoverbindung nach der Erfindung zum Anfärben von Polyesterstoffen nach dem Hitzefixierverfahren.

Es wurde ein Gemisch aus 500 mg einer nach dem in Beispiel 3 beschriebenen Verfahren hergestellten Azoverbindung, 150 mg eines unter der Bezeichnung "Marasperse N" bekannten Natriumlignosulfonat-Dispergiermittels, 150 mg eines unter der Bezeichnung "Marasperse CB" bekannten partiell desulfonierten

Natriumlignosulfonats, 0,5 ml Glycerin sowie 1,0 ml Wasser etwa 3,5 Stunden lang in einem Mikrobehälter, bei dem es sich um ein Zubehörteil zu einem sogenannten "1-Quart-Szegvari-Attritor" handelte, vermahlen. Zur Erzielung eines maximalen Vermahlungsgrades wurde die erforderliche Anzahl von 3,18 mm-Kugeln aus rostfreiem Stahl zugegeben. Nach Beendigung des Vermahlens wurde der Gefäßinhalt in einen Becher geschüttet, worauf die in dem Mikrobehälter noch verbliebene Färbepesto mit Hilfe von 100 ml Wasser herausgewaschen und in den Becher gespült wurde. Die erhaltene Färbepesto wurde sodann unter dauerndem Rühren langsam auf 65°C erhitzt.

Zur Herstellung eines Eindick- und Durchdringungsgemisches wurden 1 ml eines unter der Bezeichnung "Compound 8-S" bekannten, aus komplexem Diarylsulfonat bestehenden oberflächenaktiven Mittels, 3 ml einer 3%igen Lösung eines unter der Bezeichnung "Igepon T-S1" bekannten Natrium-N-methyl-N-oleoyltaurats, ferner 8 ml einer 25%igen Lösung eines unter der Bezeichnung "Superclear 80N" bekannten Naturgummis sowie die zur Erzielung eines Volumens von 100 ml erforderliche Menge Wasser miteinander vermischt. Das erhaltene Eindick- und Durchdringungsgemisch wurde zu der angegebenen Färbepesto hinzugegeben, worauf das Volumen des erhaltenen Gemisches auf 200 ml gebracht und die erhaltene Mischung 15 Minuten lang gerührt wurde. Das erhaltene Färbegemisch wurde sodann zur Entfernung der Stahlkugeln durch gefaltete Käsefiltertücher filtriert, worauf es in den Vorratsbehälter eines sogenannten Butterworth-Klotzers (Butterworth padder) eingebracht und in diesem auf Temperaturen von etwa 45 bis 60° erhitzt wurde.

Es wurden sodann 10 g eines aus Polyäthylenterephthalatfasern bestehenden Textilerzeugnisses sowie 10 g eines aus 65 Teilen versponnenem Polyäthylenterephthalat und 35 Teilen Baumwollfasern bestehenden Textilerzeugnisses an den Enden zusammengeheftet, worauf der erhaltene Textilprüfung 5 Minuten lang in

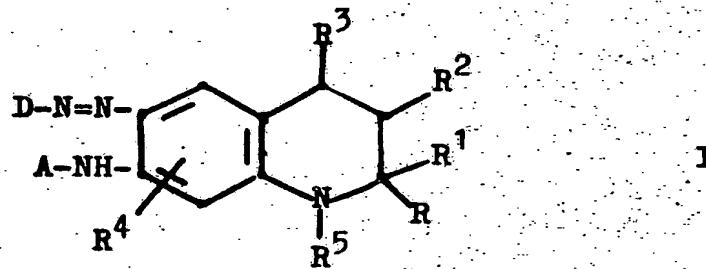
kontinuierlichen Zyklen durch das Färbegemisch und zwischen drei Gummidruckwalzen des Klotzers hindurchgezogen wurde. Es wurden etwa 60 % des vorhandenen Färbegemisches, bezogen auf das Gewicht des Prüflings, von den Textilmaterialien aufgenommen.

Die geklotzten Textilien wurden sodann bei 93°C getrocknet und anschliessend 2 Minuten lang in einem Druckluftofen bei 213°C hitzefixiert. Die getrockneten Textilien wurden 20 Minuten lang bei 65 bis 70°C in einer Lösung gebeizt, die 0,2 % Natriumhydrosulfat, 0,2 % Natriumcarbonat sowie 1,7 % einer 3%igen Lösung von Natrium-N-methyl-N-oleoyltaurat enthielt, worauf sie getrocknet wurden.

Die eingefärbten Textilien zeichneten sich durch ausgezeichneten Farbglanz aus und besasssen eine ausgezeichnete Licht- und Sublimationsechtheit, wie sich aus Tests ergab, die nach den in "Technical Manual of the American Association of Textile Chemists and Colorists", Auflage 1966, beschriebenen Verfahren durchgeführt wurden.

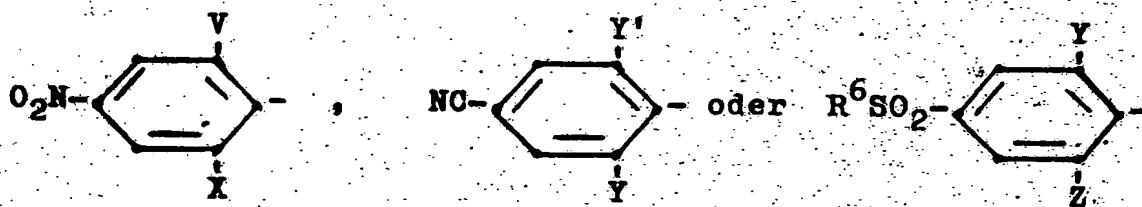
Patentansprüche

1. Wasserunlösliche Azoverbindungen der allgemeinen Formel I:



in der bedeuten:

D einen Phenylrest der Formeln



worin darstellen:

V ein Halogenatom, einen Cyano-, kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkylbenzoyl-, kurzkettigen Alkoxybenzoyl-, Halogenbenzoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder Trifluormethylrest,

X einen Nitro- oder Cyanorest,

Y und Y', die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Cyanreste,

Z ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen Cyano- oder kurzkettigen Alkylsulfonylrest, sowie

R⁶ einen kurzkettigen Alkylrest,

A einen Formyl-, kurzkettigen Alkanoyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Halogen-, Aryl-, Cyano-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkylthio-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder Benzyloxyrest, substituierten Alkanoylrest, ferner einen Aroyl-, Cyclohexylcarbonyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkoxycarbonylrest, ferner einen Aryloxycarbonyl-, Cyclohexoxycarbonyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkylsulfonylrest, sowie ferner einen Cyclohexylsulfonyl-, Arylsulfonyl-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylcarbamoyl-, Arylcarbamoyl-, Sulfamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfamoyl- oder Arylsulfamoylrest, wobei es sich bei den Arylresten um Phenyl- oder durch mindestens einen kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyrest oder ein Halogenatom substituierte Phenylreste handelt,

R, R¹ und R³, die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, Wasserstoffatome oder kurzkettige Alkylreste,

- R^2 ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkoxy- oder kurzkettigen Alkanoyloxyrest,
- R^4 ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyrest, sowie
- R^5 einen von Hydroxy- und Vinylsulfonylgruppen freien Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, kurzkettigen Alkylcyclohexyl- oder Cyclopentylrest.

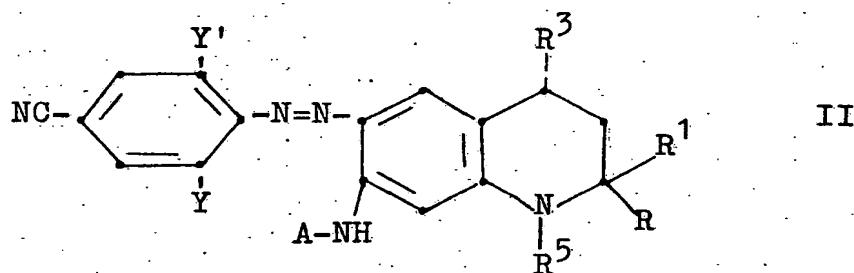
2. Azoverbindungen nach Anspruch 1 der angegebenen allgemeinen Formel I, in der bedeuten:

R einen Methylrest oder, falls R^1 und R^3 Wasserstoffatome sind, einen kurzkettigen Alkylrest,

R^1 und R^3 Wasserstoffatome oder Methylreste sowie

R^2 ein Wasserstoffatom oder, falls R , R^1 und R^3 Wasserstoffatome sind, einen kurzkettigen Alkoxy- oder kurzkettigen Alkanoyloxyrest.

3. Azoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel II:



in der bedeuten:

Y und Y' Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatome oder Cyanoreste,

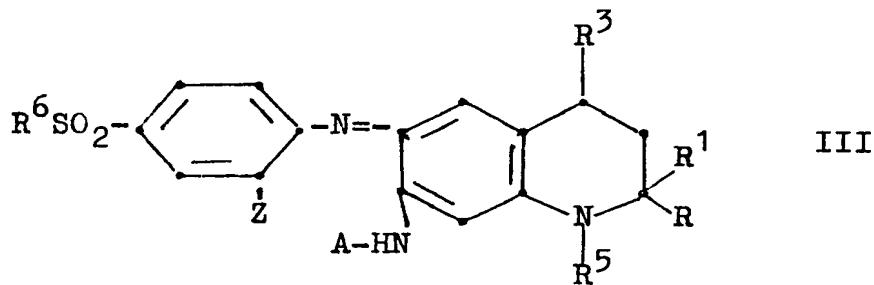
A einen kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen Alkylcarbamoylrest,

R einen Methylrest oder, falls R¹ und R³ Wasserstoffatome sind, einen kurzkettigen Alkylrest,

R¹ und R³ Wasserstoffatome oder Methylreste sowie

R⁵ einen kurzkettigen Alkyl-, Benzyl-, 2-Phenyläthyl- oder Cyclohexylrest oder einen Rest der Formel -R⁸-R⁹, in der R⁸ einen Äthylen- oder Propylenrest und R⁹ einen kurzkettigen Alkanoyloxy-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoylamino-, Cyano-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyloxy-, Succinimido-, Glutarimido- oder Phthalimidorest darstellen.

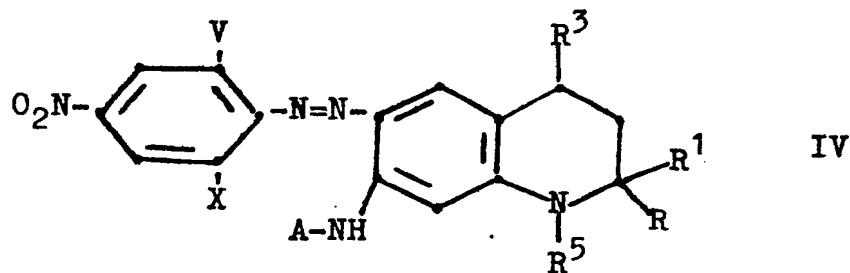
4. Azoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel III:



in der bedeuten:

- Z. ein Wasserstoff-, Chlor- oder Bromatom oder einen kurzkettigen Alkylsulfonylrest,
- R⁶ einen kurzkettigen Alkylrest,
- A. einen kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkoxy carbonyl, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen Alkylcarbamoylrest,
- R¹ einen Methylrest oder, falls R¹ und R³ Wasserstoffatome sind, einen kurzkettigen Alkylrest,
- R¹ und R³ Wasserstoffatome oder Methylreste sowie
- R⁵ einen kurzkettigen Alkyl-, Benzyl-, 2-Phenyläthyl- oder Cyclohexylrest oder einen Rest der Formel -R⁸-R⁹, in der R⁸ einen Äthylen- oder Propylenrest und R⁹ einen kurzkettigen Alkanoyloxy-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoylamino-, Cyano-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl-, kurzkettigen Alkoxy carbonyloxy-, Succinimido-, Glutarimido- oder Phthalimidorest darstellen.

5. Azoverbindungen nach Anspruch 1 der allgemeinen Formel IV:



in der bedeuten:

V ein Chlor- oder Bromatom oder einen Cyano- oder Benzoylrest,

X eine Nitrogruppe oder einen Cyanorest,

A einen kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkoxy carbonyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen Alkylcarbamoylrest,

R einen Methylrest oder, falls R¹ und R³ Wasserstoffatome sind, einen kurzkettigen Alkylrest,

R¹ und R³ Wasserstoffatome oder Methylreste sowie R⁵ einen kurzkettigen Alkyl-, Benzyl-, 2-Phenyläthyl- oder Cyclohexylrest oder einen Rest der allgemeinen Formel -R⁸-R⁹, in der R⁸ einen Äthylen- oder Propylenrest und R⁹ einen kurzkettigen Alkenoyloxy-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoylmino-, Cyano-, Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl-, kurzkettigen Alixycarbonyloxy-, Succinimido-, Glutarimido- oder Phthalimidorest darstellen.

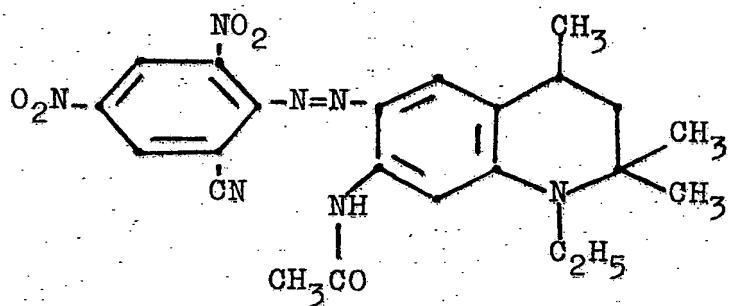
6. Azoverbindungen nach Anspruch 5 der angegebenen allgemeinen Formel IV, in der bedeuten:

V ein Chlor- oder Bromatom oder einen Cyanorest,

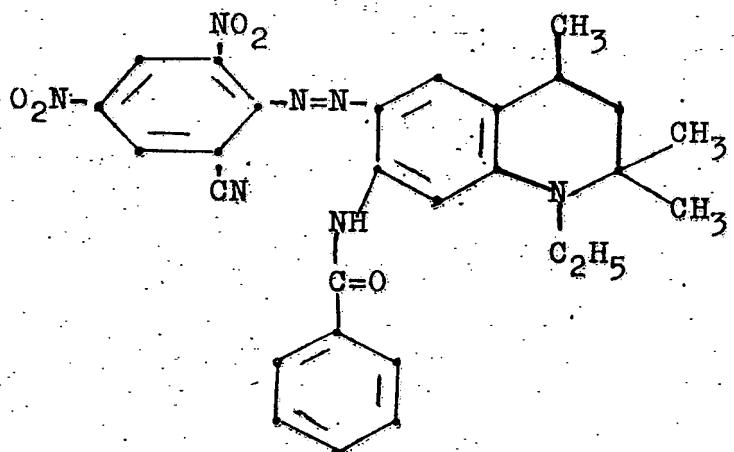
X eine Nitrogruppe sowie

R^5 einen kurzkettigen Alkyl- oder Benzylrest oder
einen Rest der allgemeinen Formel R^8-R^9 , in der
 R^8 einen Äthylen- oder Propylenrest und R^9 einen kurzkettigen
Alkoxy-, kurzkettigen Alkanoyloxy-, Cyano-, Carbamoyl-,
kurzkettigen Alkanoylamino- oder kurzkettigen Alkylsulfonyl-
rest darstellen.

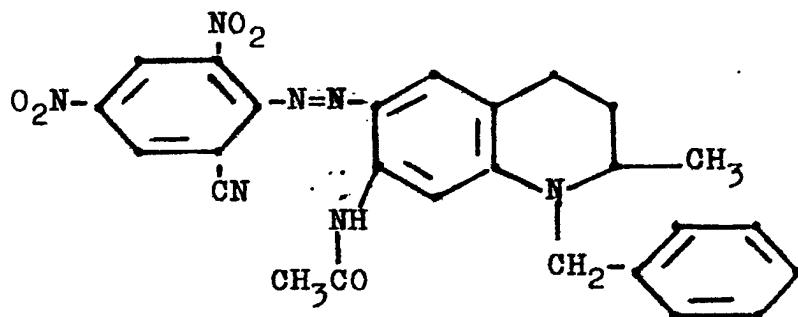
7. Azoverbindung nach Anspruch 1 der Formel:



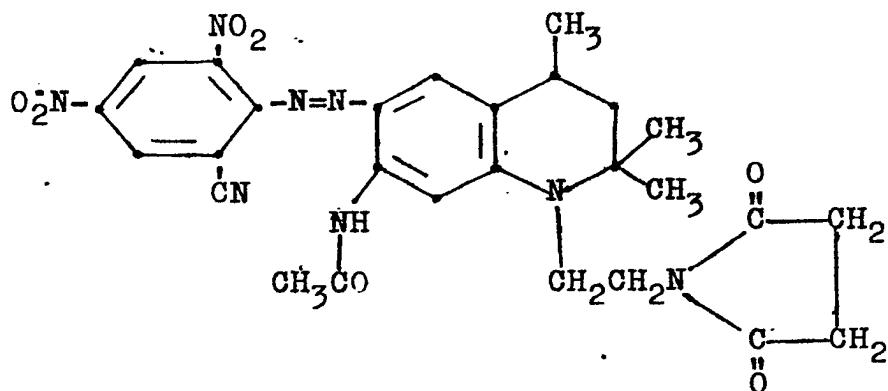
8. Azoverbindung nach Anspruch 1 der Formel:



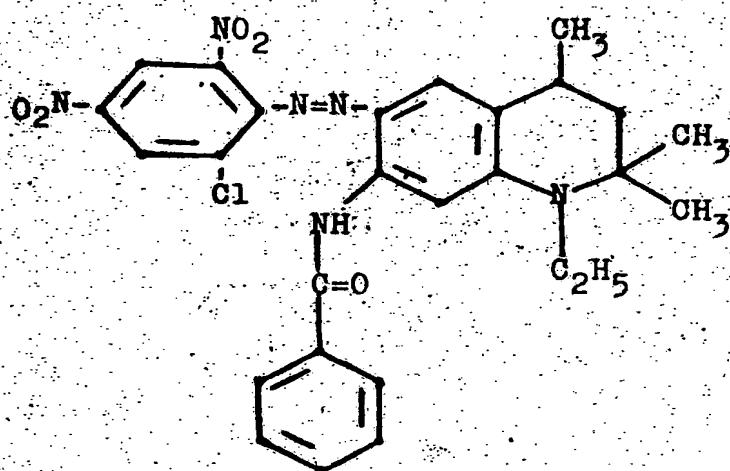
9. Azoverbindung nach Anspruch 1 der Formel:



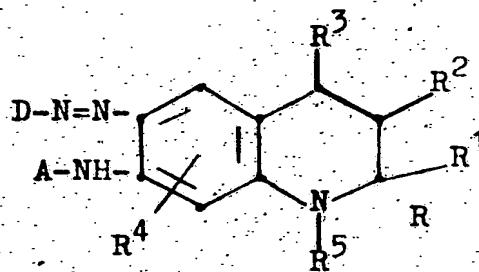
10. Azoverbindung nach Anspruch 1 der Formel:



11. Azoverbindung nach Anspruch 1 der Formel:



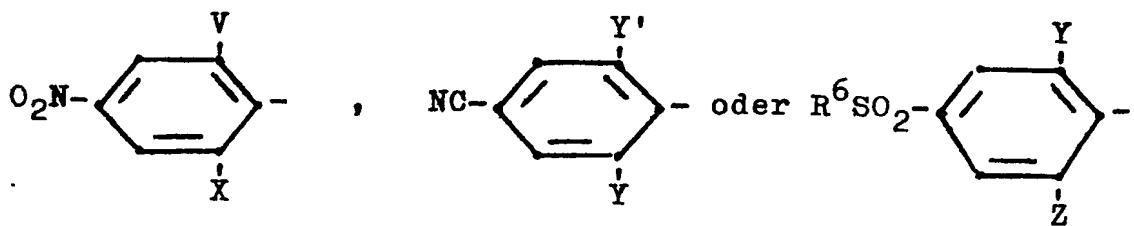
12. Verfahren zur Herstellung von wasserunlöslichen Azoverbindungen nach Ansprüchen 1 bis 11 der allgemeinen Formel:



in der bedeuten:

D einen Phenylrest der Formeln:

009842/1640
DAS/VS/2003



worin darstellen:

V ein Halogenatom, einen Cyano-, kurzkettigen Alkanoyl-, Benzoyl-, kurzkettigen Alkylbenzoyl-, kurzkettigen Alkoxybenzoyl-, Halogenbenzoyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder Trifluormethylrest,

X einen Nitro- oder Cyanorest,

Y und Y', die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben können, Wasserstoff- oder Halogenatome oder Cyanreste,

Z ein Wasserstoff- oder Halogenatom oder einen Cyano- oder kurzkettigen Alkylsulfonylrest, sowie

R⁶ einen kurzkettigen Alkylrest,

A einen Formyl-, kurzkettigen Alkanoyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Halogen-, Aryl-, Cyano-, kurzkettigen Alkoxy-, kurzkettigen Alkylthio-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder Benzyloxyrest, substituierten Alkanoylrest, ferner einen Aroyl-, Cyclohexylcarbonyl-, kurzkettigen Alkoxycarbonyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkoxycarbonylrest, ferner einen Aryloxycarbonyl-, Cyclohexoxycarbonyl-, kurzkettigen Alkylsulfonyl- oder kurzkettigen, durch mindestens einen Cyano- oder Hydroxyrest oder ein Halogenatom substituierten Alkylsulfonylrest, sowie ferner einen Cyclohexylsulfonyl-, Arylsulfonyl-,

Carbamoyl-, kurzkettigen Alkylcarbamoyl-, Arylcarbamoyl-, sulfamoyl-, kurzkettigen Alkylsulfamoyl- oder Arylsulfamoylrest, wobei es sich bei den Arylresten um Phenyl- oder durch mindestens einen kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyrest oder ein Halogenatom substituierte Phenylreste handelt,

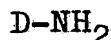
R, R¹ und R³, die die gleiche oder eine voneinander verschiedene Bedeutung haben, können Wasserstoffatome oder kurzkettige Alkylreste,

R² ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkoxy- oder kurzkettigen Alkenoylrest,

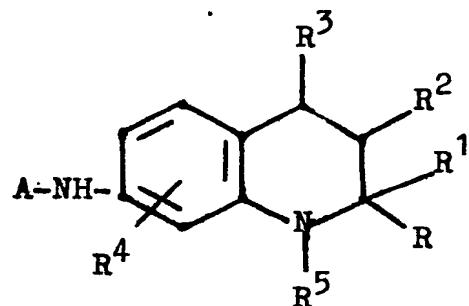
R⁴ ein Wasserstoffatom oder einen kurzkettigen Alkyl- oder kurzkettigen Alkoxyrest, sowie

R⁵ einen von Hydroxy- und Vinylsulfonylgruppen freien Alkylrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, kurzkettigen Alkylcyclohexyl- oder Cyclopentylrest,

dadurch gekennzeichnet, dass man ein Amin der allgemeinen Formel:



in der D die angegebene Bedeutung hat, diazotiert und das erhaltene diazierte Amin mit einer Verbindung der allgemeinen Formel:



in der R, R¹, R², R³, R⁴, R⁵ und A die angegebene Bedeutung haben, kuppelt.

13. Verwendung der wasserunlöslichen Azoverbindungen nach Ansprüchen 1 bis 11 zum Färben von Textilien aus linearen Polyesterfasern.

-.-

Q09842 / 1640

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.